

1/3, DS, BA/1  
DIALOG(R) File 352:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003224059

WPI Acc No: 1981-84617D/198146

Methyl chloride prepn. - by reacting dimethyl ether with hydrogen chloride in presence of metal cpd. catalyst and reacting residual hydrogen chloride with methanol

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56127324	A	19811006				198146 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8030119 A 19800310

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 56127324	A		6		

Abstract (Basic): JP 56127324 A

Method comprises reacting dimethyl ether with excess hydrogen chloride at 150-350 deg C in the presence of metal cpd catalyst, followed unreacted hydrogen chloride in the reaction mixture with methanol.

Hydrochloric acid contained in the reaction gas produced after completion of the reaction is low in concn and can be removed using methyl chloride. Therefore no neutralising process is required. Method is simple.

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—127324

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 19/02  
17/22  
// B 01 J 27/10

識別記号

庁内整理番号  
7118—4H  
7059—4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 塩化メチルの製造方法

⑯ 特 願 昭55—30119  
⑰ 出 願 昭55(1980)3月10日  
⑱ 発 明 者 小林泰史  
上越市港町2—1—3—5  
⑲ 発 明 者 田村行雄

上越市佐内町27—20  
⑳ 発 明 者 岩崎博紀  
上越市佐内町27—20  
㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6  
番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

塩化メチルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ジメチルエーテルと過剰の塩化水素とを、金属化合物触媒の存在下、温度150～350℃で反応させ、ついで該反応生成物中に残存している未反応塩化水素とメタノールとを反応させることを特徴とする塩化メチルの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジメチルエーテルと塩化水素より効率的に塩化メチルを合成する方法に関するものであり、さらに詳しくはジメチルエーテルの塩素化を行った後、生成物中の未反応塩化水素を使用してメタノールの塩素化反応を行わせ、高純度の塩化メチルを収率よくかつ工業的に有利な条件のもとで製造する効率的経済的方法に関するものである。

有機化合物等をO<sub>1</sub>で塩素化する工程からは多量の副生塩化水素が生成する。従来この塩化水素をメタノール等の塩素化に使用するかまたは塩酸として回収していたのであるが、塩化水素回収装置は構成が複雑かつまた保守が高価であり、あまり好ましい方法とはされていなかった。したがって塩化水素をメタノールあるいはジメチルエーテルと反応して塩化メチルとして回収する方法も試みられている。しかし、ジメチルエーテルと塩化水素を用いて塩化メチルを合成する方法にはつきのような問題点があった。

すなわち、従来より公知の方法によりジメチルエーテルは、金属塩化物触媒存在下反応温度200℃前後で、無水塩化水素または塩酸と気相において反応せしめ、塩化メチルとして回収することができる。しかしながら、ジメチルエーテルと塩化水素または塩酸との反応において、ジメチルエーテルに対するH<sub>2</sub>Oのモル比を小さくする

ことが塩化水素の利用率の点からよいではあるが、このモル比を小さくすると未反応ジメチルエーテルで塩化メチルが汚染され塩化メチル中に含有されるジメチルエーテルを硫酸を用いて除去するなど手間と費用のかかる方法をとらねばならなかった。そのため従来ジメチルエーテルを塩化メチルとして回収する場合にはジメチルエーテルに対するHClのモル比を3.0～4.0として反応を行わしめていたのであるが、そうすると塩化水素の利用率は低くなりにはなだ不利であつた。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果これらの問題点を克服し、ジメチルエーテルを100%回収した塩化水素の利用率を90%以上にすることに成功した。塩化水素は公知のようにメタノールとも反応して塩化メチルを生成するが、このメタノールと塩化水素との反応は、ジメチルエーテルと塩化水素の反応に比べて低モル比で副生物も少なく反応条件設定も容易である。この点に着目し

に塩化水素をフィードしジメチルエーテルと混合予熱空間3にて混合加熱を行う。混合ガス温は露点以上をとるのが当然であり、150℃以上に保てば反応は十分に開始される。最適には160℃～170℃がよい。反応器は常圧下、加圧下のいずれで操業してもよいが、2～3atm程度の加圧下が操業の容易<sup>さ</sup>から好ましい。しかし、本発明はこの<sup>力</sup>加圧条件および温度条件に限定されるものではなく、より高圧下、高温下においても反応に支障がなく実施できる。モル比はジメチルエーテル1モル当りHCl4モル以上とすればジメチルエーテルの反応率は100%となることはすでに既知であり、最適には該モル比を4.0～4.8とするのがよい。しかしこのモル比は3.0以上でも可能である。反応は標準状態空塔換算にて15秒以下で終結する。

触媒充てん層1よりの生成ガス中に含まれている未反応の塩酸濃度は20重量%塩酸を原料とし

検討を重ねた結果比較的塩化水素の多いモル比でジメチルエーテルと塩化水素を反応させ、ひきつづき未反応で残存する塩化水素をメタノールと反応させることにより、ジメチルエーテルおよび塩化水素の利用率を望ましい値にすることができることを見出した。

つぎに図面を参照しつつ具体的に説明する。

第1図は本発明方法を実施するのに好適な反応装置を略示した。反応器は二段触媒層で構成され、触媒充てん層1および触媒充てん層2より成る。反応器は原料を混合予熱するための混合予熱空間3および4を持つ。反応器はスチーム加熱または適当な熱媒体を用いて冷却するためのジャケットを待っており、反応管外壁温度は180℃前後に保たれる。塩酸を蒸発器にて定量的に蒸発させた後ジメチルエーテルと混合予熱空間3にて混合加熱を行い、ガス温160～170℃とした後、触媒充てん層1へ送る。塩化水素の場合には定量的

な場合には12重量%前後となり、この未反応の塩酸を利用するために混合空間4にメタノールを蒸発器で定量的に蒸発させて送り触媒充てん層2にてメタノールの塩素化反応を行う。反応器は触媒充てん層1、2とも直列に接続されており、同圧下において反応は行われる。触媒充てん層2におけるメタノール塩素化反応は生成塩化メチル中のジメチルエーテル濃度をおさえるために化学量論的にわずかに過剰の塩化水素存在下で反応を行わせるのがよく、塩化水素の利用率および生成塩化メチル中のジメチルエーテル許容量との関係よりHClと $\text{CH}_3\text{OH}$ とのモル比(HClモル/ $\text{CH}_3\text{OH}$ モル)を決定する。このモル比は一般には1.05～1.4、特に1.1～1.2とするのがよいが、これに限定されるものではない。このモル比の設定は生成ガスを分析しながらメタノールのフィード量を変えることによつて容易に行い得る。反応は標準状態空塔換算にて15秒以下で終結す

る。反応終了後生成ガスを冷却した後水分を除去し常法により塩化メチルを製品とする。

上記操業によりジメチルエーテル（塩化メチルを含有していてもよい）を塩化メチルとして回収する回収率は100%、塩酸に含まれる塩化水素回収率は90%以上となる。二段反応を行うとメタノールの未反応分が多くなるが、メタノールの回収は比較的簡単であり、通常の蒸留等により回収することができる。副原料であるメタノールの利用率は排出希塩酸中のメタノールをストリップ回収再利用も入れて98%以上とすることができ、炭素線のロスも理論的には生成塩化メチル中のジメチルエーテルの硫酸塔における除去のみであるが、硫酸中に吸収させたジメチルエーテルですら一般的な方法、すなわち水酸化ナトリウムによる中和および蒸留操作によりメタノールとして回収することは可能である。本工程におけるロスは排出希塩酸中に含まれる塩化水素のみであり、かか

は可能であるばかりでなく、メタノールを含むジメチルエーテルをも使用可能である。またはなはだ都合のよいことに多量に含まれる水のために急激な温度上昇がおさえられ、過激な熱点の生成が認められないことも特徴である。これは水蒸気の比熱が大なるためであり、触媒の保全にもなる。さらに乾燥塩化水素を使用した場合においても反応を二段で行わせるために過激な熱点の生成がおさえられるという特徴もある。また本反応は既知のごとく発熱反応でありユーティリティの節約のために自己熱回収装置とすることもできる。さらに都合のよいことに本反応終了後の反応ガス中に含まれる塩酸は、原料として塩酸水溶液を用いた場合には、著しく低濃度であり冷却することだけで低濃度塩酸気液平衡の関係により塩化メチルより除去することができ、製品である塩化メチル中にほとんど塩酸を含まず、中和処理の必要がないことである。これは塩化メチルのアルカリ水溶液

希塩酸は容易に他の工程における炭アルカリの中和に提供することができる。

本工程は有機化合物の塩素による塩素化工程における副生塩化水素回収工程および塩化メチルを使用する工程よりの塩化メチルおよびジメチルエーテルの回収工程に容易に組み込むことができる周期的プロセスである。

本反応器で使用できる塩酸は20重量%塩酸はもとより10重量%程度の塩酸から35重量%の濃塩酸も使用可能であり、また反応器を冷却することによつて乾燥塩化水素も使用可能である。操業上ジメチルエーテルの反応を行わない場合には混合予<sup>熱</sup>空間8へメタノールをフィードし、通常の塩酸によるメタノールの塩素化を行うことができる。使用するジメチルエーテルには塩化メチルを多量に含んでいてもよく、75モル%以上の塩化メチルを含んだジメチルエーテルですら塩化メチルとして回収すること

によるメタノールへの加水分解を防ぐ点からものはなはだ有利であり、工程の簡素化にもつながる。

原料として乾燥塩化水素を使用した場合でも反応器より排出される塩酸濃度は20重量%以下とすることができ、またこの排出塩酸は本反応装置によつて再び塩化メチル製造に供することができる。

本反応で使用する触媒は一般的な触媒である塩化亜鉛担持活性炭触媒の使用が最適であるが、他の塩素化反応に供する一般的な触媒 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 等も本反応に使用することができる。

第2図は触媒充填層1よりの生成ガス中の塩酸を塩化メチルと分離した後再び蒸発させ触媒充填層2で反応させる場合の二段反応フローシートを示す。

塩酸または乾燥塩化水素とジメチルエーテル（塩化メチルを含有していてもよい）を混合予<sup>熱</sup>空間

間3で混合加熱した後触媒充てん層1へ送る。反応生成ガスを冷却コンデンサー5で冷却した後塩化メチルと塩酸を気液分離器6で分離する。この際塩酸濃度としては20重量%以下となるようにした方がよい。液化した塩酸にメタノールを添加し再び蒸発器7で蒸発させた後、混合予熱空間4で混合加熱し、触媒充てん層2へ送る。反応生成ガスを冷却コンデンサー8で冷却した後、塩化メチルと希塩酸を気液分離器9で分離する。塩化メチルは常法により精製、メタノール含有希塩酸は常法によりメタノールをストリップした後中和廃棄する。

つぎに本発明方法の具体的実施例をあげる。

#### 実施例 1

第1図に示した反応装置において、塩化亜鉛担持活性炭触媒2000mlを触媒充てん層1および2にそれぞれ充てんし、系内圧3 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ にてHCl 8.516モル/時、 $\text{H}_2\text{O}$  68.94モル/

排出塩酸濃度 . . . . . 1.97重量%

排出塩酸中のメタノール濃度 . . 0.57 %

であつた。

#### 実施例 2

実施例1と同じ反応装置を用い、系内圧3 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ にて、HCl 8.552モル/時、 $\text{H}_2\text{O}$  69.23モル/時、ジメチルエーテル1.944モル/時なる組成混合物を混合予熱空間3で混合し触媒充てん層1へ送る。反応生成ガスに混合空間4にてメタノールを3.887モル/時加えさらに触媒層2で反応を行わせた。最終生成物として下記の組成のものが得られた。

HCl	0.9610モル/時
$\text{H}_2\text{O}$	74.90 "
$\text{CH}_3\text{OH}$	0.1368 "
$\text{CH}_3\text{Cl}$	7.591 "
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	0.0234 "

時、ジメチルエーテル1.935モル/時なる組成混合物を混合予熱空間8で混合し触媒充てん層1へ送る。反応生成ガスに混合空間4にてメタノールを4.223モル/時加えさらに触媒層2で反応を行わせた。最終生成物として下記の組成のものが得られた。

HCl	0.7422モル/時
$\text{H}_2\text{O}$	74.81 "
$\text{CH}_3\text{OH}$	0.2479 "
$\text{CH}_3\text{Cl}$	7.774 "
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	0.0360 "

触媒充てん層1におけるジメチルエ

ーテル反応率 . . . . . 100%

触媒充てん層2におけるメタノール

反応率 . . . . . 94.1%

塩化水素利用率 . . . . . 91.3%

生成塩化メチル中のジメチルエー

テル濃度 . . . . . 0.42%<sup>(直量)</sup>

触媒充てん層1におけるジメチルエ

ーテル反応率 . . . . . 100%

触媒充てん層2におけるメタノール

反応率 . . . . . 96.5%

塩化水素利用率 . . . . . 88.8%

生成塩化メチル中のジメチルエー

テル濃度 . . . . . 0.28重量%

排出塩酸濃度 . . . . . 2.53重量%

排出塩酸中のメタノール濃度 . . 0.32重量%

であつた。

#### 実施例 3

実施例1と同じ反応装置を用い、系内圧3 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ にてHCl 8.323モル/時、 $\text{H}_2\text{O}$  67.38モル/時、ジメチルエーテル1.892モル/時、塩化メチル1.892モル/時なる組成混合物を混合予熱空間3で混合し触媒充てん層1へ送る。反応生成ガスに混合空間4にてメタノールを4.127モル/時加えさらに触媒層2で反応を行わせ

た。最終生成物として下記の組成のものが得られた。

HCl	0.7643	モル/時
H <sub>2</sub> O	73.09	"
CH <sub>3</sub> OH	0.2542	"
CH <sub>3</sub> Cl	9.450	"
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0.0487	"

触媒充てん層1におけるジメチル

エーテル反応率・・・・・・・・・・ 100%

触媒充てん層2におけるメタノール

反応率・・・・・・・・・・ 93.8%

塩化水素利用率・・・・・・・・・・ 90.8%

生成塩化メチル中のジメチルエー

テル濃度・・・・・・・・・・ 0.47重量%

排出塩酸濃度・・・・・・・・・・ 2.07重量%

排出塩酸中のメタノール濃度・・ 0.60重量%

であつた。

触媒充てん層2におけるメタノール

反応率・・・・・・・・・・ 90.4%

塩化水素利用率・・・・・・・・・・ 85.9%

生成塩化メチル中のジメチルエー

テル濃度・・・・・・・・・・ 0.37重量%

排出塩酸濃度・・・・・・・・・・ 3.18重量%

排出塩酸中のメタノール濃度・・ 0.85重量%

であつた。

#### 実施例 5

塩化亜鉛担持活性炭触媒366mlを触媒充てん層1および2にそれぞれ充てんする。系内圧1kg/cm<sup>2</sup>にてHCl 4.482モル/時、ジメチルエーテル1.019モル/時なる組成混合物を混合予熱空間3で混合し、触媒充てん層1へ送る、反応生成ガスに混合空間4にてメタノールを2.222モル/時加えさらに触媒層2で反応を行わせた。最終生成物として下記の組成のものが得られた。

HCl	0.3763	モル/時
-----	--------	------

#### 実施例 4

塩化亜鉛担持活性アルミナ触媒2000mlを触媒充てん層1および2にそれぞれ充てんした。系内圧3kg/cm<sup>2</sup>にてHCl 8.552モル/時、H<sub>2</sub>O 69.23モル/時、ジメチルエーテル1.944モル/時なる組成混合物を混合予熱空間3で混合し、触媒充てん層1へ送り、反応生成ガスに混合空間4にてメタノールを3.887モル/時加えさらに触媒層2で反応を行わせた。最終生成物として下記の組成のものが得られた。

HCl	1.210	モル/時
H <sub>2</sub> O	74.66	"
CH <sub>3</sub> OH	0.3732	"
CH <sub>3</sub> Cl	7.341	"
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0.0298	"

触媒充てん層1におけるジメチル

エーテル反応率・・・・・・・・・・ 100%

H<sub>2</sub>O 3.106 モル/時

CH<sub>3</sub>OH 0.1151 "

CH<sub>3</sub>Cl 4.106 "

CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 0.0195 "

触媒充てん層1におけるジメチル

エーテル・・・・・・・・・・ 100%

触媒充てん層2におけるメタノール

反応率・・・・・・・・・・ 94.8%

塩化水素利用率・・・・・・・・・・ 91.6%

生成塩化メチル中のジメチルエー

テル濃度・・・・・・・・・・ 0.43重量%

排出塩酸濃度・・・・・・・・・・ 19.7重量%

排出塩酸中のメタノール濃度・・ 5.03重量%

であつた。

#### 実施例 6

実施例1と同じ反応器および触媒を用い、系内圧3kg/cm<sup>2</sup>にて二段反応を行わず、同一量の原料(HCl 8.552モル/時、H<sub>2</sub>O 69.23モ

ル/時、ジメチルエーテル1.944モル/時、メ  
タノール3.887モル/時)を混合予熱空間3で  
混合し、触媒充てん層1および2を通した。最終  
生成物として下記の組成のものが得られた。

H <sub>2</sub> O	1.1663モル/時
H <sub>2</sub> O	7.473 "
CH <sub>3</sub> OH	0.2639 "
CH <sub>3</sub> Cl	7.385 "
CH <sub>3</sub> OOH <sub>2</sub>	0.0625 "

メタノール反応率 . . . . . 93.2%

塩化水素利用率 . . . . . 86.4%

生成塩化メチル中のジメチル

エーテル濃度 . . . . . 0.77重量%

排出塩酸濃度 . . . . . 3.06重量%

排出塩酸中のメタノール濃度 . . 0.61重量%

であつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の方法を実施する  
ための反応装置の略図を示したものである。

1, 2 . . . . . 触媒充てん層

3, 4 . . . . . 混合空間

5, 8 . . . . . 冷却器

6, 9 . . . . . 気液分離器

7 . . . . . 蒸発器

特許出願人

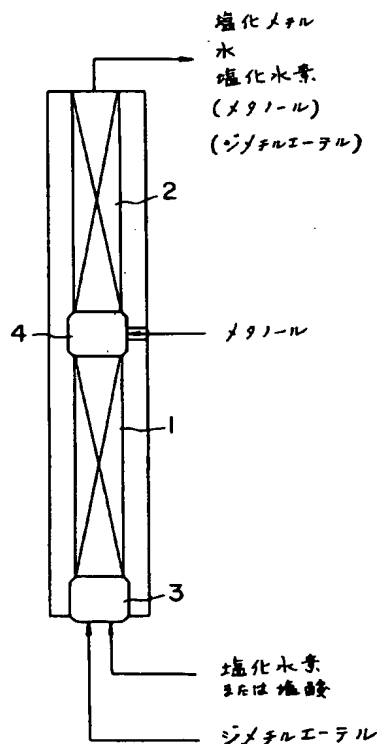
信越化学工業株式会社

代理人

弁理士 山本 亮



第1図



第2図

